

## TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

## NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 23 mai 2001 (23.05.01)	Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/37
Demande internationale no PCT/EP00/08652	Date de priorité (jour/mois/année) 10 septembre 1999 (10.09.99)
Date du dépôt international (jour/mois/année) 05 septembre 2000 (05.09.00)	
Déposant DOURNEL, Pierre	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

02 avril 2001 (02.04.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse  no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Olivia TEFY  no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
22 mars 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/19905 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: **C08J 9/14**

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/EP00/08652

(22) Date de dépôt international:  
5 septembre 2000 (05.09.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99870184.1 10 septembre 1999 (10.09.1999) EP

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): **SOLVAY  
(SOCIÉTÉ ANONYME)** [BE/BE]; 33, rue du Prince-Albert, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): **DOURNEL,  
Pierre** [FR/BE]; 199, rue du Cornet, B-1040 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires: **JACQUES, Philippe** etc.; Solvay (Société Anonyme), Dept. de la Propriété Intellectuelle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: **METHOD FOR MAKING POLYMERIC FOAMS**

(54) Titre: **PROCEDE POUR LA FABRICATION DE MOUSSES POLYMERIQUES**

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a polymeric foam based on polymer which consists in using a swelling agent comprising 1,1-difluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane and optionally an additive.

(57) Abrégé: L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en oeuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.

WO 01/19905 A1



Procédé pour la fabrication de mousses polymériques

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de mousses à base de polymère, mettant en œuvre un agent gonflant et éventuellement un adjuvant.

Dans un procédé de fabrication de mousses à base de polymère, le choix  
5 d'un agent gonflant est un problème présentant un intérêt technique important car les propriétés physiques de la mousse ou, lorsque la mousse est mise en œuvre, de l'objet fabriqué, notamment sa compressibilité, sa stabilité dimensionnelle, son hygroscopicité, sa conductibilité thermique, sa densité, sa  
10 structure cellulaire et ses propriétés de surface, dépendent de manière critique de la nature de l'agent gonflant. De plus l'agent gonflant doit être compatible avec le polymère dans les conditions de mise en œuvre. Il est, par exemple, souhaitable que l'agent gonflant soit soluble, le cas échéant, dans le polymère fondu.

On a utilisé des chlorocarbures tels que le chlorure de méthyle à titre  
15 d'agent gonflant. Ce dernier composé présente cependant une toxicité importante.

On a également utilisé des chlorofluorocarbures tels que le dichlorodifluorométhane (CFC-12) puis des hydrochlorofluorocarbures tels que par exemple les mélanges de HCFC-22 (chlorodifluorométhane) avec le  
20 HCFC-142b (1-chloro-1,1-difluoroéthane) à titre d'agent gonflant. Ces composés doivent être remplacés progressivement en raison de leur mise en cause dans le contexte de la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique. Le réchauffement atmosphérique est un autre problème écologique qui doit également être pris en compte.

25 Il a été proposé d'utiliser du dioxyde de carbone à titre d'agent gonflant unique. Les mousses ainsi produites présentent cependant une pauvre capacité d'isolation thermique, liée à une augmentation rapide de la conductibilité thermique avec le temps. De plus, ce composé cause des problèmes lors de la mise en œuvre, dus à sa pression de gaz élevée.

30 Pour le cas spécifique d'un procédé de fabrication de panneaux de mousse à base de polystyrène extrudé, la demande de brevet EP-A-543242 a proposé des agents gonflants contenant du 1,1-difluoroéthane et de l'éthanol

---

et/ou du dioxyde de carbone et/ou du butane. Ces agents gonflants présentent cependant des problèmes, notamment en ce qui concerne la conductibilité thermique des panneaux obtenus.

5 L'invention vise à mettre à disposition un procédé permettant d'obtenir une mousse à base de polymères présentant des propriétés adéquates, notamment en ce qui concerne, le cas échéant, la conductibilité thermique des objets obtenus, tout en respectant les exigences écologiques et toxicologiques.

10 En conséquence, l'invention concerne un procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane (HFC-152a), du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) et éventuellement un adjuvant.

15 Il a été trouvé, de manière surprenante, que le procédé selon l'invention permet une mise en œuvre aisée de polymères pour obtenir des mousses à base de polymère présentant de bonnes propriétés physiques tout en respectant l'environnement.

20 Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant comprend souvent plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. De préférence, l'agent gonflant comprend plus de 80 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Un agent gonflant comprenant plus de 90 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est tout particulièrement préféré.

25 Dans l'agent gonflant, le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est généralement supérieur à 1. Souvent le rapport est d'au moins 1,5. De préférence le rapport est de plus de 2. Un rapport d'au moins 2,3 est tout particulièrement préféré. Généralement, le rapport est d'au plus 9. Plus souvent, le rapport est d'au plus 5. Un rapport d'au plus 4 est préféré. Un rapport d'au plus 3,5 est tout particulièrement préféré.

30 Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant contient éventuellement un adjuvant. L'adjuvant est, de préférence, sélectionné parmi les alcools et le dioxyde de carbone. Les alcools sont plus particulièrement préférés. Parmi les alcools sont utilisables, par exemple, les alcools aliphatiques présentant un point d'ébullition atmosphérique de 50 °C à 120 °C. Le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol sont préférés. 35 L'éthanol est tout particulièrement préféré. Le dioxyde de carbone est mis en œuvre, de préférence, à l'état liquide.

La teneur en adjuvant dans l'agent gonflant est généralement d'au plus 20 % en poids. Une teneur en adjuvant de moins de 10 % en poids convient bien. De préférence, la teneur en adjuvant est d'au plus 8 % en poids.

Lorsque l'agent gonflant contient un adjuvant, la teneur en adjuvant est  
5 généralement d'au moins 0,1 % en poids. Plus souvent la teneur est d'au moins 0,5 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant peut être constitué essentiellement de 1,1-difluoroéthane, de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement d'un adjuvant. L'agent gonflant peut également être constitué  
10 de 1,1-difluoroéthane, de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement d'un adjuvant.

L'invention concerne aussi des compositions comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant, utilisables comme agent gonflant dans un procédé pour la fabrication d'une  
15 mousse à base de polymère. Les adjuvants utilisables et préférés et les proportions et teneurs utilisables et préférées dans les compositions selon l'invention sont décrits plus haut dans le cadre de l'utilisation des compositions selon l'invention à titre d'agent gonflant dans le procédé selon l'invention.

Les techniques de fabrication de mousse à base de polymère mettant en oeuvre un agent gonflant sont connues. On préfère utiliser un procédé d'extrusion moussage dans lequel on met en oeuvre dans une extrudeuse un polymère fondu auquel on ajoute une quantité d'agent gonflant et on extrude le mélange de polymère et d'agent gonflant pour obtenir une mousse à base  
20 du polymère.

La quantité d'agent gonflant est, généralement d'au plus 15 % en poids du polymère, de préférence d'au plus 10 % en poids. La quantité est généralement d'au moins 5 % en poids, de préférence d'au moins 7 % en poids.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour la fabrication de mousses à base de tout polymère connu pour donner des mousses tels que, par exemple, les polymères cités dans ULLMANN, Encyclopedia of Technical Chemistry, 5 ed., Vol. A 11, p. 435). Le procédé selon l'invention s'applique, de manière avantageuse, à la fabrication de mousses à base de polyoléfines ou  
35 de mousses polyalcénylaromatiques. De manière préférée le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication de mousses à base de polystyrène, de

---

préférence à cellules fermées. De manière particulièrement préférée le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication de mousses à base de polystyrène par extrusion (XPS), en particulier pour faire des panneaux d'isolation thermique.

5 L'invention concerne donc aussi un panneau d'isolation thermique comprenant une mousse à base de polymère obtenu selon le procédé selon l'invention.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

#### 10 Exemples 1-3

On a introduit du polystyrène dans une extrudeuse de type « tandem » et on a introduit, à une pression d'opération de 220-bar, 8,5 % en poids du polystyrène de l'agent gonflant. On a extrudé ce mélange pour obtenir un panneau d'isolation thermique. Ce dernier a été stocké à température ambiante pendant 90 jours et sa conductibilité thermique à 10 °C a été mesurée sur un  
15 appareil de mesure de conductibilité thermique de type FOX200 vendu par la société LASERCOMP. Le tableau ci-après montre les résultats obtenus mettant en œuvre différents agents gonflants conformément à l'invention. Les teneurs en HFC-152a, HFC-134a et éthanol dans l'agent gonflant sont exprimées en parts  
20 en poids.

Tableau 1

Exemple	HFC-152a/	HFC-134a	Ethanol	Densité apparente kg /m <sup>3</sup>	Conductibilité thermique $\lambda$ 10 °C 90 d mW/m.K
1	70	30	5	40	26,6
2	75	25	5	37	25,9
3	75	25	0	37	27,0

Toutes les mousses contenaient plus de 90 % de cellules fermées.

#### Exemple 4

25 On a fabriqué par extrusion, conformément à la procédure des exemples 1 à 3, mettant en œuvre un agent gonflant constitué de 75 parts en poids de HFC-152a, 25 parts en poids de HFC-134a et 5 parts en poids d'éthanol, un panneau d'isolation thermique à base de polystyrène d'une épaisseur de 4 cm et d'une densité apparente de 36,9 kg/m<sup>3</sup>, présentant une teneur en cellules fermées de 99 %. Le panneau d'isolation a été stocké à température ambiante et sa



conductibilité thermique à 10 °C a été mesurée. Après 60 jours la conductibilité thermique était de 25,2 mW/m.K. Après 180 jours la conductibilité thermique était de 27,1 mW/m.K. Après 290 jours la conductibilité thermique était de 27,9 mW/m.K.

- 5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une mousse et un panneau d'isolation thermique avec une densité convenable et des bonnes propriétés quant à la conductibilité thermique. La conductibilité thermique de la mousse ou du panneau demeure à des valeurs tout à fait convenables même après une longue durée de stockage à température ambiante.
-

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.
- 5        2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est d'au moins 1,5.
- 10       3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est de plus de 2.
- 4 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent gonflant contient plus de 60 % en poids d'un mélange de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.
- 15       5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'agent gonflant contient un alcool à titre d'adjuvant.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la mousse à base de polymère est une mousse à base de polyoléfines ou une mousse polyalcénylaromatique.
- 20       7 - Procédé selon la revendication 6 dans lequel la mousse à base de polymère est une mousse de polystyrène à cellules fermées.
- 8 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousses à base de polymère.
- 25       9 - Composition selon la revendication 8 comprenant un alcool et/ou le dioxyde de carbone à titre d'adjuvant.
- 10 - Composition selon la revendication 9 dans laquelle l'alcool est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol.

11 - Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est d'au moins 1,5.

12 - Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11,  
5 contenant plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

13 - Panneau d'isolation thermique, comprenant une mousse à base de polymère obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

---



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No  
PCT/EP 00/08652

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 869 544 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) * example 2, essays n 12-17 * claims	1,4,6,8, 9,12,13
X	EP 0 557 533 A (DAIKIN IND LTD) 1 September 1993 (1993-09-01) page 11-12; examples IV-3, IV-8, IV-9 claims 1,15-18	1-4,6,8, 11-13
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 November 1996 (1996-11-13) claims	1,4,8, 12,13
A	WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 October 1996 (1996-10-31) page 3, line 3-32 claims	9,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2000

Date of mailing of the international search report

14/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5869544	A	09-02-1999	US 5863960 A	26-01-1999
EP 0557533	A	01-09-1993	WO 9305105 A	18-03-1993
EP 0742250	A	13-11-1996	DE 19541013 A	14-11-1996
			NO 961903 A	13-11-1996
			PL 314169 A	25-11-1996
WO 9634038	A	31-10-1996	CA 2216734 A	31-10-1996
			CA 2217007 A	31-10-1996
			EP 0822956 A	11-02-1998
			EP 0856027 A	05-08-1998
			JP 11504359 T	20-04-1999
			JP 11504362 T	20-04-1999
			NO 974942 A	24-10-1997
			WO 9634039 A	31-10-1996
			US 5679718 A	21-10-1997
			US 5674916 A	07-10-1997
			US 5863960 A	26-01-1999
			US 5854295 A	29-12-1998
			US 5780521 A	14-07-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/EP 00/08652

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C08J9/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 869 544 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 février 1999 (1999-02-09) * exemple 2, essais n 12-17 * revendications	1,4,6,8, 9,12,13
X	EP 0 557 533 A (DAIKIN IND LTD) 1 septembre 1993 (1993-09-01) page 11-12; exemples IV-3, IV-8, IV-9 revendications 1,15-18	1-4,6,8, 11-13
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 novembre 1996 (1996-11-13) revendications	1,4,8, 12,13
A	WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 octobre 1996 (1996-10-31) page 3, ligne 3-32 revendications	9,10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Oudot, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Internationale No

PCT/EP 00/08652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5869544 A	09-02-1999	US 5863960 A	26-01-1999
EP 0557533 A	01-09-1993	WO 9305105 A	18-03-1993
EP 0742250 A	13-11-1996	DE 19541013 A	14-11-1996
		NO 961903 A	13-11-1996
		PL 314169 A	25-11-1996
WO 9634038 A	31-10-1996	CA 2216734 A	31-10-1996
		CA 2217007 A	31-10-1996
		EP 0822956 A	11-02-1998
		EP 0856027 A	05-08-1998
		JP 11504359 T	20-04-1999
		JP 11504362 T	20-04-1999
		NO 974942 A	24-10-1997
		WO 9634039 A	31-10-1996
		US 5679718 A	21-10-1997
		US 5674916 A	07-10-1997
		US 5863960 A	26-01-1999
		US 5854295 A	29-12-1998
		US 5780521 A	14-07-1998



# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

# PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>S 99/37</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/EP 00/ 08652</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>05/09/2000</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>10/09/1999</b>
Déposant <b>SOLVAY S.A. et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.

☒ Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

### 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.
- ☐ la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.
- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).
3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

### 4. En ce qui concerne le titre,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.
- ☐ Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

### 5. En ce qui concerne l'abrégé,

- ☒ le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant
- ☐ le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

### 6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

- ☐ suggérée par le déposant.
- ☐ parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.
- ☐ parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

☐ Aucune des figures n'est à publier.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

/EP 00/08652

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08J9/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 869 544 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 février 1999 (1999-02-09) * exemple 2, essais n 12-17 * revendications	1,4,6,8, 9,12,13
X	EP 0 557 533 A (DAIKIN IND LTD) 1 septembre 1993 (1993-09-01) page 11-12; exemples IV-3,IV-8,IV-9 revendications 1,15-18	1-4,6,8, 11-13
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 novembre 1996 (1996-11-13) revendications	1,4,8, 12,13
A	WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 octobre 1996 (1996-10-31) page 3, ligne 3-32 revendications	9,10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Oudot, R



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

EP 00/08652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5869544	A	09-02-1999	US 5863960 A	26-01-1999
EP 0557533	A	01-09-1993	WO 9305105 A	18-03-1993
EP 0742250	A	13-11-1996	DE 19541013 A	14-11-1996
			NO 961903 A	13-11-1996
			PL 314169 A	25-11-1996
WO 9634038	A	31-10-1996	CA 2216734 A	31-10-1996
			CA 2217007 A	31-10-1996
			EP 0822956 A	11-02-1998
			EP 0856027 A	05-08-1998
			JP 11504359 T	20-04-1999
			JP 11504362 T	20-04-1999
			NO 974942 A	24-10-1997
			WO 9634039 A	31-10-1996
			US 5679718 A	21-10-1997
			US 5674916 A	07-10-1997
			US 5863960 A	26-01-1999
			US 5854295 A	29-12-1998
			US 5780521 A	14-07-1998




# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/37	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP00/08652	Date du dépôt international (jour/mois/année) 05/09/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 10/09/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08J9/14		
Déposant SOLVAY S.A. et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 2 feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li><li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li><li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li><li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li><li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li><li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li><li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li><li>VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li></ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 02/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 20.11.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Gerber, M N° de téléphone +49 89 2399 8528	







# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/EP00/08652

## I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

### Description, pages:

1-5 version initiale

### Revendications, N°:

1-11 reçue(s) avec télécopie du 16/10/2001

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/08652

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 5, 8-10 Non : Revendications 1-4, 6, 7, 11
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-11
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-11 Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**



**Concernant le point V**

**Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventiv et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1:** US-A-5 869 544 (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 février 1999
- D2:** EP-A-0 557 533 (DAIKIN IND LTD) 1 septembre 1993
- D3:** EP-A-0 742 250 (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 novembre 1996
- D4:** WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 octobre 1996

**1. Article 33(2) PCT****1.1. Revendication principale de procédé 1, revendications dépendantes 2-5 et revendication de produit 11**

**1.1.1.** L'expression "polystyrène à cellules fermées" de la présente revendication 1 est vague et ne permet pas une distinction claire de l'objet de cette revendication avec l'art antérieur disponible. En effet, la Demanderesse ne précise pas quel est le taux de cellules fermées contenues dans ledit polystyrène.

D1 et D4 décrivent tous deux un procédé d'obtention d'une mousse de polymère comme une mousse de polystyrène utilisée comme **panneau d'isolation thermique** (voir colonne 6, lignes 44-48), l'agent gonflant étant choisi parmi le 1,1-difluoroéthane, le 1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, le chlorofluorométhane et le dioxyde de carbone ou un mélange de ceux-ci (voir les revendications). Dans les exemples 1, 2 et 3, des mousses sont préparées à partir de mélanges de **1,1-difluoroéthane** et de **1,1,1,2-tétrafluoroéthane** et éventuellement un adjuvant tel que le **dioxyde de carbone**, l'azote ou l'argon, comme agent gonflant (voir les essais 12-17 et 32-39). Le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant comprenant du dioxyde de carbone est de 0,28 (voir essai 17).

Ce procédé permet d'obtenir des **mousses de polymère à cellules ouvertes**, c'est-à-dire ayant un **taux de cellules ouvertes de 70% ou plus**.



**D1 et D4** détruisent donc la nouveauté des **revendications 1, 4 et 11** (Article 33(2) PCT).

**1.1.2.** D2 concerne l'obtention de compositions d'agents gonflants comprenant du **1,1-difluoroéthane** et du **1,1,1,2-tétrafluoroéthane, ainsi qu'un adjuvant (LPG)** (voir les revendications 15-18) utilisées pour la production de mousses à base de résines thermoplastiques. Le polystyrène est cité comme résine thermoplastique possible.

Par ailleurs, la personne du métier sait bien que le polystyrène est généralement obtenu sous forme de cellules fermées.

En l'absence de précisions concernant le type de cellules obtenues dans le document **D2**, on peut donc en déduire que ce document décrit la fabrication de mousses de polystyrène à cellules fermées.

Le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant peut varier entre 1:9 et 9:1 (voir tableau 2-A-IV).

La nouveauté de l'objet des **revendications 1-4** est donc détruite par la divulgation de D2.

**1.1.3.** L'objet de la **revendication 5** est nouveau par rapport à l'art antérieur disponible.

## **1.2. Revendication principale de produit 6 et revendication dépendante 7**

Les documents D1 et D4 détruisent la nouveauté des **revendications 6 et 7** car ils décrivent des compositions comprenant du 1,1-difluoroéthane et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane auxquelles on peut adjoindre des alcools comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol, utilisables comme agents gonflants dans la fabrication de mousses à base de polymère (voir colonne 3, lignes 29-36).

## **1.3. Revendication principale de produit 8 et revendications dépendantes 9 et 10**

Dans D2, le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant peut varier entre 1:9 et 9:1 (voir tableau 2-A-IV).





L'objet de la revendication 8 diffère de D2 par l'ajout de dioxyde de carbone à la composition utilisable comme agent gonflant.

L'objet des **revendications 8-10** est donc nouveau par rapport à l'art antérieur disponible.

## **2. Article 33(3) PCT**

### **2.1. Revendication de procédé 5**

D2 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche. En effet, ce document décrit des compositions d'agents gonflants composées de **1,1-difluoroéthane** et de **1,1,1,2-tétrafluoroéthane**, utilisées pour la production de mousses à base de résines thermoplastiques comme le polystyrène (voir page 2, ligne 4). *non a posteriori*

Le problème à résoudre est de trouver un autre adjuvant possible pour la composition d'agents gonflants.

Il est stipulé dans D1 que les alcools sont des adjuvants favorables, en particuliers le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'iso-propanol (voir colonne 3, lignes 29-36). *peu v. s. v. applicables*

La combinaison des enseignements des documents D1 et D2 aurait donc incité la personne du métier à sélectionner un alcool comme adjuvant.

Par conséquent, en l'absence de preuves témoignant d'un effet surprenant par rapport aux documents de l'art antérieur, l'objet de la **revendication 5** est considéré comme étant évident.

### **2.2. Revendication principale de produit 8 et revendications dépendantes 9 et 10**

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant de trouver un adjuvant adapté à la composition comprenant du 1,1-difluoroéthane et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

Un agent gonflant bien connu de la personne du métier est le dioxyde de carbone (voir



D1, colonne 3, lignes 15-20, ainsi que l'exemple 1, second système d'extrusion).

La personne du métier aurait donc été incitée à choisir le dioxyde de carbone comme adjuvant pour ladite composition.

Cette mesure ne pourrait être considérée inventive que si un effet inattendu lui était associé. Toutefois, la Demanderesse n'a pas démontré un tel effet ni fourni d'exemples comparatifs par rapport à D2.

### **3. Article 33(4) PCT**

L'objet des **revendications 1-11** est susceptible d'application industrielle.



- 6 -

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour la fabrication d'une mousse de polystyrène à cellules fermées dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.

5        2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est d'au moins 1,5.

10       3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est de plus de 2.

4 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent gonflant contient plus de 60 % en poids d'un mélange de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

15       5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'agent gonflant contient un alcool à titre d'adjuvant.

6 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et un alcool, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousses à base de polymère.

20       7 - Composition selon la revendication 6 dans laquelle l'alcool est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol.

25       8 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et du dioxyde de carbone, caractérisée en ce que le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est supérieur à 1, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousse à base de polymère.

9 - Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans laquelle le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est d'au moins 1,5.



- 7 -

10 - Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, contenant plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

5 11 - Panneau d'isolation thermique, comprenant une mousse de polystyrène à cellules fermées obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

"Express Mail" mailing label  
number EL928737444

Date of Deposit  
-MARCH 11, 2002-

I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service "Express Mail Post Office to  
Address" under 37 CFR 1.10 on the  
date indicated above and is addressed to Box  
PCT, - Copyright for Patents,  
Washington, D.C. 20231

-J. Lynn Ferry-

(Typed or printed name of person mailing  
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)




# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

## PCT

### RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/37	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP00/08652	Date du dépôt international (jour/mois/année) 05/09/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 10/09/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08J9/14		
Déposant SOLVAY S.A. et al.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent 2 feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none"><li>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport</li><li>II <input type="checkbox"/> Priorité</li><li>III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</li><li>IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention</li><li>V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</li><li>VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités</li><li>VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale</li><li>VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</li></ul>		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 02/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 20.11.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Gerber, M N° de téléphone +49 89 2399 8528	



# RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/EP00/08652

## I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

### Description, pages:

1-5 version initiale

### Revendications, N°:

1-11 reçue(s) avec télécopie du 16/10/2001

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/08652

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 5, 8-10 Non : Revendications 1-4, 6, 7, 11
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-11
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-11 Non : Revendications

2. Citations et explications  
voir feuille séparée



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

- D1: US-A-5 869 544 (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 février 1999
- D2: EP-A-0 557 533 (DAIKIN IND LTD) 1 septembre 1993
- D3: EP-A-0 742 250 (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 novembre 1996
- D4: WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 octobre 1996

## 1. Article 33(2) PCT

### 1.1. Revendication principale de procédé 1, revendications dépendantes 2-5 et revendication de produit 11

1.1.1. L'expression "polystyrène à cellules fermées" de la présente revendication 1 est vague et ne permet pas une distinction claire de l'objet de cette revendication avec l'art antérieur disponible. En effet, la Demanderesse ne précise pas quel est le taux de cellules fermées contenues dans ledit polystyrène.

D1 et D4 décrivent tous deux un procédé d'obtention d'une mousse de polymère comme une mousse de polystyrène utilisée comme **panneau d'isolation thermique** (voir colonne 6, lignes 44-48), l'agent gonflant étant choisi parmi le 1,1-difluoroéthane, le 1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, le chlorofluorométhane et le dioxyde de carbone ou un mélange de ceux-ci (voir les revendications). Dans les exemples 1, 2 et 3, des mousses sont préparées à partir de mélanges de **1,1-difluoroéthane** et de **1,1,1,2-tétrafluoroéthane** et éventuellement un adjuvant tel que le **dioxyde de carbone**, l'azote ou l'argon, comme agent gonflant (voir les essais 12-17 et 32-39). Le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant comprenant du dioxyde de carbone est de 0,28 (voir essai 17).

Ce procédé permet d'obtenir des **mousses de polymère à cellules ouvertes**, c'est-à-dire ayant un **taux de cellules ouvertes de 70% ou plus**.





**D1 et D4** détruisent donc la nouveauté des **revendications 1, 4 et 11** (Article 33(2) PCT).

**1.1.2.** D2 concerne l'obtention de compositions d'agents gonflants comprenant du **1,1-difluoroéthane** et du **1,1,1,2-tétrafluoroéthane, ainsi qu'un adjuvant (LPG)** (voir les revendications 15-18) utilisées pour la production de mousses à base de résines thermoplastiques. Le polystyrène est cité comme résine thermoplastique possible.

Par ailleurs, la personne du métier sait bien que le polystyrène est généralement obtenu sous forme de cellules fermées.

En l'absence de précisions concernant le type de cellules obtenues dans le document **D2**, on peut donc en déduire que ce document décrit la fabrication de mousses de polystyrène à cellules fermées.

Le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant peut varier entre 1:9 et 9:1 (voir tableau 2-A-IV).

La nouveauté de l'objet des **revendications 1-4** est donc détruite par la divulgation de **D2**.

**1.1.3.** L'objet de la **revendication 5** est nouveau par rapport à l'art antérieur disponible.

## **1.2. Revendication principale de produit 6 et revendication dépendante 7**

Les documents **D1 et D4** détruisent la nouveauté des **revendications 6 et 7** car ils décrivent des compositions comprenant du 1,1-difluoroéthane et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane auxquelles on peut adjoindre des alcools comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol, utilisables comme agents gonflants dans la fabrication de mousses à base de polymère (voir colonne 3, lignes 29-36).

## **1.3. Revendication principale de produit 8 et revendications dépendantes 9 et 10**

Dans **D2**, le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant peut varier entre 1:9 et 9:1 (voir tableau 2-A-IV).



L'objet de la revendication 8 diffère de D2 par l'ajout de dioxyde de carbone à la composition utilisable comme agent gonflant.

L'objet des **revendications 8-10** est donc nouveau par rapport à l'art antérieur disponible.

## 2. Article 33(3) PCT

### 2.1. Revendication de procédé 5

D2 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche. En effet, ce document décrit des compositions d'agents gonflants composées de **1,1-difluoroéthane** et de **1,1,1,2-tétrafluoroéthane**, utilisées pour la production de mousses à base de résines thermoplastiques comme le polystyrène (voir page 2, ligne 4). *non a production*

Le problème à résoudre est de trouver un autre adjuvant possible pour la composition d'agents gonflants. *pour les v activités*

Il est stipulé dans D1 que les alcools sont des adjuvants favorables, en particuliers le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'iso-propanol (voir colonne 3, lignes 29-36).

La combinaison des enseignements des documents D1 et D2 aurait donc incité la personne du métier à sélectionner un alcool comme adjuvant.

Par conséquent, en l'absence de preuves témoignant d'un effet surprenant par rapport aux documents de l'art antérieur, l'objet de la **revendication 5** est considéré comme étant évident.

### 2.2. Revendication principale de produit 8 et revendications dépendantes 9 et 10

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant de trouver un adjuvant adapté à la composition comprenant du 1,1-difluoroéthane et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

Un agent gonflant bien connu de la personne du métier est le dioxyde de carbone (voir



D1, colonne 3, lignes 15-20, ainsi que l'exemple 1, second système d'extrusion).

La personne du métier aurait donc été incitée à choisir le dioxyde de carbone comme adjuvant pour ladite composition.

Cette mesure ne pourrait être considérée inventive que si un effet inattendu lui était associé. Toutefois, la Demanderesse n'a pas démontré un tel effet ni fourni d'exemples comparatifs par rapport à D2.

### **3. Article 33(4) PCT**

L'objet des **revendications 1-11** est susceptible d'application industrielle.



- 6 -

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour la fabrication d'une mousse de polystyrène à cellules fermées dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.

5        2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est d'au moins 1,5.

10       3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est de plus de 2.

4 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent gonflant contient plus de 60 % en poids d'un mélange de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

15       5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'agent gonflant contient un alcool à titre d'adjuvant.

6 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et un alcool, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousses à base de polymère.

20       7 - Composition selon la revendication 6 dans laquelle l'alcool est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol.

25       8 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et du dioxyde de carbone, caractérisée en ce que le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est supérieur à 1, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousse à base de polymère.

9 - Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans laquelle le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est d'au moins 1,5.





- 7 -

10 - Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, contenant plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

5 11 - Panneau d'isolation thermique, comprenant une mousse de polystyrène à cellules fermées obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.



05. 09. 2000

1/4

(65)

S 99/37

## REQUÊTE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 01.09.2000 03:24:02 PM

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale No.	PCT/EP 00 / 08652
0-2	Date du dépôt international	05 SEP 2000 (05. 09. 00)
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	OFFICE EUROPEEN DES BREVETS DEMANDE INTERNATIONALE PCT
0-4	Formulaire - PCT/RO/101 Requête PCT	
0-4-1	Préparé avec	PCT-EASY Version 2.91 (mis à jour 01.07.2000)
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Office européen des brevets (OEB) (RO/EP)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	S 99/37
I	Titre de l'invention	PROCEDE POUR LA FABRICATION DE MOUSSES POLYMERIQUES
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour	Tous les Etats désignés sauf US
II-4	Nom	SOLVAY (Société Anonyme)
II-5	Adresse:	Rue du Prince Albert, 33 B-1050 BRUXELLES Belgique
II-6	Nationalité (nom de l'Etat)	BE
II-7	Résidence (nom de l'Etat)	BE
II-8	No. de téléphone	02/509.61.11
II-9	No de télécopieur:	02/509.66.17
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant et inventeur
III-1-2	Déposant pour	US seulement
III-1-4	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	DOURNEL, Pierre
III-1-5	Adresse:	Rue du Cornet, 199 B-1040 BRUXELLES Belgique
III-1-6	Nationalité (nom de l'Etat)	FR
III-1-7	Résidence (nom de l'Etat)	BE



## REQUETE PCT

S 99/37

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 01.09.2000 03:24:02 PM

IV-1	<b>Mandataire ; Représentant commun ou adresse pour la correspondance.</b> La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	<b>mandataire</b>
IV-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	JACQUES, Philippe
IV-1-2	Adresse:	SOLVAY (Société Anonyme) Département de la Propriété Intellectuelle Rue de Ransbeek, 310 B-1120 BRUXELLES Belgique
IV-1-3	No. de téléphone	02/264.21.11
IV-1-4	No de télécopieur:	02/264.29.55
IV-2	<b>Mandataire(s) supplémentaire(s)</b>	<b>Mandataires supplémentaires ayant la même adresse que le mandataire nommé en premier</b>
IV-2-1	Nom(s)	ANTHOINE, Paul; DECAMPS, Alain; DUFRASNE, Eugène; EISCHEN, Roland; VANDE GUCHT, Anne
V	<b>Désignation d'Etats</b>	
V-1	Brevet régional (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW et tout autre Etat qui est un Etat contractant du Protocole de Harare et du PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet eurasiatique et du PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE et tout autre Etat qui est un Etat contractant de la Convention sur le brevet européen et du PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG et tout autre Etat qui est un Etat membre de l'OAPI et un Etat contractant du PCT
V-2	Brevet national (d'autres formes de protection ou de traitement, le cas échéant, sont spécifiées entre parenthèses pour les Etats désignés concernés)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW



## REQUETE PCT

S 99/37

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 01.09.2000 03:24:02 PM

<b>V-5</b>	<b>Déclaration concernant les désignations de précaution</b> Outre les désignations faites sous les rubriques V-1, V-2 et V-3, le déposant fait aussi, conformément à la règle 4.9.b), toutes les désignations qui seraient autorisées en vertu du PCT, à l'exception de toute désignation(s) indiquée(s) dans la rubrique V-6 ci-dessous. Le déposant déclare que ces désignations additionnelles sont faites sous réserve de confirmation et que toute désignation qui n'est pas confirmée avant l'expiration d'un délai de 15 mois à compter de la date de priorité sera considérée comme retirée par le déposant à l'expiration de ce délai.		
<b>V-6</b>	<b>Exclusion(s) des désignations de précaution</b>	<b>NEANT</b>	
<b>VI-1</b>	<b>Revendication de priorité d'une demande régionale antérieure</b>		
VI-1-1	Date du dépôt	<b>10 septembre 1999 (10.09.1999)</b>	
VI-1-2	Numéro	<b>99870184.1</b>	
VI-1-3	Office régional	<b>EP</b>	
<b>VI-2</b>	<b>Requête pour le document de priorité</b> L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures mentionnées ci-dessus sous la/les rubriques:	<b>VI-1</b>	
<b>VII-1</b>	<b>Administration chargée de la recherche internationale choisie</b>	<b>Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)</b>	
<b>VII-2</b>	<b>Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; mention de cette recherche</b>		
VII-2-1	Date	<b>10 septembre 1999 (10.09.1999)</b>	
VII-2-2	Numéro	<b>EP 99 87 0184</b>	
VII-2-3	Pays (ou office régional)	<b>EP</b>	
<b>VIII</b>	<b>Bordereau</b>	<b>Nombre de feuilles</b>	<b>Dossier(s) électronique(s) joint(s)</b>
VIII-1	Requête	<b>4</b>	-
VIII-2	Description	<b>5</b>	-
VIII-3	Revendications	<b>2</b>	-
VIII-4	Abrégé	<b>1</b>	<b>s_9937.txt</b>
VIII-5	Dessins	<b>0</b>	-
VIII-7	<b>TOTAL</b>	<b>12</b>	
	<b>Eléments joints</b>	<b>Document(s) papier joint(s)</b>	<b>Dossier(s) électronique(s) joint(s)</b>
VIII-8	Feuille de calcul des taxes	<b>✓</b>	-
VIII-9	Pouvoir distinct signé	<b>✓</b>	-
VIII-10	Copie du pouvoir général	<b>référence n° 39542</b>	-
VIII-16	Disquette PCT-EASY	-	<b>disquette</b>
<b>VIII-18</b>	<b>Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé</b>		
<b>VIII-19</b>	<b>Langue d dépôt de la demande internationale</b>	<b>français</b>	

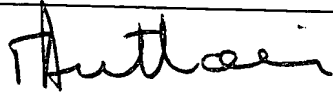




## REQUETE PCT

Original (pour PRESENTATION) - imprimé le 01.09.2000 03:24:02 PM

S 99/37

IX-1	Signature du déposant ou du mandataire	
IX-1-1	Nom (NOM DE FAMILLE, Prénom)	ANTHOINE, Paul

## RESERVE A L'OFFICE RECEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	05 SEP 2000 (05.09.00)
10-2	Dessins:	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale:	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

## RESERVE AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

"Express Mail" mailing label  
number EL928737444

Date of Deposit  
-MARCH 11, 2002-

I hereby certify that this paper or fee is  
being deposited with the United States Postal  
Service "Express Mail Post Office to  
Address" under 37CFR 1.10 on the  
date underlined above and is addressed to Box  
PCT, International Bureau for Patents,  
Washington, D.C. 20540

-J. Lynn Ferry-

(Typed or printed name of person mailing  
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Procédé pour la fabrication de mousses polymériques

La présente invention concerne un procédé pour la fabrication de mousses à base de polymère, mettant en œuvre un agent gonflant et éventuellement un adjuvant.

Dans un procédé de fabrication de mousses à base de polymère, le choix  
5 d'un agent gonflant est un problème présentant un intérêt technique important car les propriétés physiques de la mousse ou, lorsque la mousse est mise en œuvre, de l'objet fabriqué, notamment sa compressibilité, sa stabilité dimensionnelle, son hygroscopicité, sa conductibilité thermique, sa densité, sa structure cellulaire et ses propriétés de surface, dépendent de manière critique  
10 de la nature de l'agent gonflant. De plus l'agent gonflant doit être compatible avec le polymère dans les conditions de mise en œuvre. Il est, par exemple, souhaitable que l'agent gonflant soit soluble, le cas échéant, dans le polymère fondu.

On a utilisé des chlorocarbures tels que le chlorure de méthyle à titre  
15 d'agent gonflant. Ce dernier composé présente cependant une toxicité importante.

On a également utilisé des chlorofluorocarbures tels que le dichlorodifluorométhane (CFC-12) puis des hydrochlorofluorocarbures tels que par exemple les mélanges de HCFC-22 (chlorodifluorométhane) avec le  
20 HCFC-142b (1-chloro-1,1-difluoroéthane) à titre d'agent gonflant. Ces composés doivent être remplacés progressivement en raison de leur mise en cause dans le contexte de la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique. Le réchauffement atmosphérique est un autre problème écologique qui doit également être pris en compte.

25 Il a été proposé d'utiliser du dioxyde de carbone à titre d'agent gonflant unique. Les mousses ainsi produites présentent cependant une pauvre capacité d'isolation thermique, liée à une augmentation rapide de la conductibilité thermique avec le temps. De plus, ce composé cause des problèmes lors de la mise en œuvre, dus à sa pression de gaz élevée.

30 Pour le cas spécifique d'un procédé de fabrication de panneaux de mousse à base de polystyrène extrudé, la demande de brevet EP-A-543242 a proposé des agents gonflants contenant du 1,1-difluoroéthane et de l'éthanol

et/ou du dioxyde de carbone et/ou du butane. Ces agents gonflants présentent cependant des problèmes, notamment en ce qui concerne la conductibilité thermique des panneaux obtenus.

5 L'invention vise à mettre à disposition un procédé permettant d'obtenir une mousse à base de polymères présentant des propriétés adéquates, notamment en ce qui concerne, le cas échéant, la conductibilité thermique des objets obtenus, tout en respectant les exigences écologiques et toxicologiques.

En conséquence, l'invention concerne un procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en œuvre un agent  
10 gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane (HFC-152a), du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a) et éventuellement un adjuvant.

Il a été trouvé, de manière surprenante, que le procédé selon l'invention permet une mise en œuvre aisée de polymères pour obtenir des mousses à base de polymère présentant de bonnes propriétés physiques tout en  
15 respectant l'environnement.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant comprend souvent plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. De préférence, l'agent gonflant comprend plus de 80 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane. Un agent gonflant comprenant  
20 plus de 90 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est tout particulièrement préféré.

Dans l'agent gonflant, le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est généralement supérieur à 1. Souvent le rapport est d'au moins 1,5. De préférence le rapport est de plus de 2. Un  
25 rapport d'au moins 2,3 est tout particulièrement préféré. Généralement, le rapport est d'au plus 9. Plus souvent, le rapport est d'au plus 5. Un rapport d'au plus 4 est préféré. Un rapport d'au plus 3,5 est tout particulièrement préféré.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant contient  
30 éventuellement un adjuvant. L'adjuvant est, de préférence, sélectionné parmi les alcools et le dioxyde de carbone. Les alcools sont plus particulièrement préférés. Parmi les alcools sont utilisables, par exemple, les alcools aliphatiques présentant un point d'ébullition atmosphérique de 50 °C à 120 °C. Le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol sont préférés.  
35 L'éthanol est tout particulièrement préféré. Le dioxyde de carbone est mis en œuvre, de préférence, à l'état liquide.

La teneur en adjuvant dans l'agent gonflant est généralement d'au plus 20 % en poids. Une teneur en adjuvant de moins de 10 % en poids convient bien. De préférence, la teneur en adjuvant est d'au plus 8 % en poids.

Lorsque l'agent gonflant contient un adjuvant, la teneur en adjuvant est  
5 généralement d'au moins 0,1 % en poids. Plus souvent la teneur est d'au moins 0,5 % en poids, de préférence d'au moins 1 % en poids.

Dans le procédé selon l'invention, l'agent gonflant peut être constitué essentiellement de 1,1-difluoroéthane, de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement d'un adjuvant. L'agent gonflant peut également être constitué  
10 de 1,1-difluoroéthane, de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement d'un adjuvant.

L'invention concerne aussi des compositions comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant, utilisables comme agent gonflant dans un procédé pour la fabrication d'une  
15 mousse à base de polymère. Les adjuvants utilisables et préférés et les proportions et teneurs utilisables et préférées dans les compositions selon l'invention sont décrits plus haut dans le cadre de l'utilisation des compositions selon l'invention à titre d'agent gonflant dans le procédé selon l'invention.

Les techniques de fabrication de mousse à base de polymère mettant en  
20 oeuvre un agent gonflant sont connues. On préfère utiliser un procédé d'extrusion moussage dans lequel on met en oeuvre dans une extrudeuse un polymère fondu auquel on ajoute une quantité d'agent gonflant et on extrude le mélange de polymère et d'agent gonflant pour obtenir une mousse à base  
25 du polymère.

La quantité d'agent gonflant est, généralement d'au plus 15 % en poids du polymère, de préférence d'au plus 10 % en poids. La quantité est généralement d'au moins 5 % en poids, de préférence d'au moins 7 % en poids.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour la fabrication de  
30 mousses à base de tout polymère connu pour donner des mousses tels que, par exemple, les polymères cités dans ULLMANN, Encyclopedia of Technical Chemistry, 5 ed., Vol. A 11, p. 435). Le procédé selon l'invention s'applique, de manière avantageuse, à la fabrication de mousses à base de polyoléfines ou  
35 de mousses polyalcénylaromatiques. De manière préférée le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication de mousses à base de polystyrène, de

préférence à cellules fermées. De manière particulièrement préférée le procédé selon l'invention s'applique à la fabrication de mousses à base de polystyrène par extrusion (XPS), en particulier pour faire des panneaux d'isolation thermique.

- 5 L'invention concerne donc aussi un panneau d'isolation thermique comprenant une mousse à base de polymère obtenu selon le procédé selon l'invention.

Les exemples ci-après entendent illustrer l'invention sans toutefois la limiter.

#### 10 Exemples 1-3

- On a introduit du polystyrène dans une extrudeuse de type « tandem » et on a introduit, à une pression d'opération de 220-bar, 8,5 % en poids du polystyrène de l'agent gonflant. On a extrudé ce mélange pour obtenir un panneau d'isolation thermique. Ce dernier a été stocké à température ambiante pendant 90 jours et sa conductibilité thermique à 10 °C a été mesurée sur un
- 15 appareil de mesure de conductibilité thermique de type FOX200 vendu par la société LASERCOMP. Le tableau ci-après montre les résultats obtenus mettant en œuvre différents agents gonflants conformément à l'invention. Les teneurs en HFC-152a, HFC-134a et éthanol dans l'agent gonflant sont exprimées en parts en poids.
- 20

Tableau 1

Exemple	HFC-152a/	HFC-134a	Ethanol	Densité apparente kg /m <sup>3</sup>	Conductibilité thermique λ 10 °C 90 d mW/m.K
1	70	30	5	40	26,6
2	75	25	5	37	25,9
3	75	25	0	37	27,0

Toutes les mousses contenaient plus de 90 % de cellules fermées.

#### Exemple 4

- On a fabriqué par extrusion, conformément à la procédure des exemples 1
- 25 à 3, mettant en œuvre un agent gonflant constitué de 75 parts en poids de HFC-152a, 25 parts en poids de HFC-134a et 5 parts en poids d'éthanol, un panneau d'isolation thermique à base de polystyrène d'une épaisseur de 4 cm et d'une densité apparente de 36,9 kg/m<sup>3</sup>, présentant une teneur en cellules fermées de 99 %. Le panneau d'isolation a été stocké à température ambiante et sa

conductibilité thermique à 10 °C a été mesurée. Après 60 jours la conductibilité thermique était de 25,2 mW/m.K. Après 180 jours la conductibilité thermique était de 27,1 mW/m.K. Après 290 jours la conductibilité thermique était de 27,9 mW/m.K.

- 5 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une mousse et un panneau d'isolation thermique avec une densité convenable et des bonnes propriétés quant à la conductibilité thermique. La conductibilité thermique de la mousse ou du panneau demeure à des valeurs tout à fait convenables même après une longue durée de stockage à température ambiante.
-

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la fabrication d'une mousse à base de polymère dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.
- 5            2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est d'au moins 1,5.
- 10           3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est de plus de 2.
- 4 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent gonflant contient plus de 60 % en poids d'un mélange de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.
- 15           5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'agent gonflant contient un alcool à titre d'adjuvant.
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel la mousse à base de polymère est une mousse à base de polyoléfines ou une mousse polyalcénylaromatique.
- 20           7 - Procédé selon la revendication 6 dans lequel la mousse à base de polymère est une mousse de polystyrène à cellules fermées.
- 8 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousses à base de polymère.
- 25           9 - Composition selon la revendication 8 comprenant un alcool et/ou le dioxyde de carbone à titre d'adjuvant.
- 10 - Composition selon la revendication 9 dans laquelle l'alcool est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol.



- 7 -

11 - Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est d'au moins 1,5.

5 12 - Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, contenant plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

13 - Panneau d'isolation thermique, comprenant une mousse à base de polymère obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

T/EP 00/08652

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 869 544 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 February 1999 (1999-02-09) * example 2, essays n 12-17 * claims	1,4,6,8, 9,12,13
X	EP 0 557 533 A (DAIKIN IND LTD) 1 September 1993 (1993-09-01) page 11-12; examples IV-3,IV-8,IV-9 claims 1,15-18	1-4,6,8, 11-13
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 November 1996 (1996-11-13) claims	1,4,8, 12,13
A	WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 October 1996 (1996-10-31) page 3, line 3-32 claims	9,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2000

Date of mailing of the international search report

14/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

in form patent family members

International Application No

PCT 00/08652

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5869544	A	09-02-1999	US 5863960 A	26-01-1999
EP 0557533	A	01-09-1993	WO 9305105 A	18-03-1993
EP 0742250	A	13-11-1996	DE 19541013 A	14-11-1996
			NO 961903 A	13-11-1996
			PL 314169 A	25-11-1996
WO 9634038	A	31-10-1996	CA 2216734 A	31-10-1996
			CA 2217007 A	31-10-1996
			EP 0822956 A	11-02-1998
			EP 0856027 A	05-08-1998
			JP 11504359 T	20-04-1999
			JP 11504362 T	20-04-1999
			NO 974942 A	24-10-1997
			WO 9634039 A	31-10-1996
			US 5679718 A	21-10-1997
			US 5674916 A	07-10-1997
			US 5863960 A	26-01-1999
			US 5854295 A	29-12-1998
			US 5780521 A	14-07-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

No  
PCT/EP 00/08652

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08J9/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 869 544 A (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 février 1999 (1999-02-09) * exemple 2, essais n 12-17 * revendications	1,4,6,8, 9,12,13
X	EP 0 557 533 A (DAIKIN IND LTD) 1 septembre 1993 (1993-09-01) page 11-12; exemples IV-3, IV-8, IV-9 revendications 1,15-18	1-4,6,8, 11-13
X	EP 0 742 250 A (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 novembre 1996 (1996-11-13) revendications	1,4,8, 12,13
A	WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 octobre 1996 (1996-10-31) page 3, ligne 3-32 revendications	9,10

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Oudot, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 00/08652

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5869544 A	09-02-1999	US 5863960 A	26-01-1999
EP 0557533 A	01-09-1993	WO 9305105 A	18-03-1993
EP 0742250 A	13-11-1996	DE 19541013 A	14-11-1996
		NO 961903 A	13-11-1996
		PL 314169 A	25-11-1996
WO 9634038 A	31-10-1996	CA 2216734 A	31-10-1996
		CA 2217007 A	31-10-1996
		EP 0822956 A	11-02-1998
		EP 0856027 A	05-08-1998
		JP 11504359 T	20-04-1999
		JP 11504362 T	20-04-1999
		NO 974942 A	24-10-1997
		WO 9634039 A	31-10-1996
		US 5679718 A	21-10-1997
		US 5674916 A	07-10-1997
		US 5863960 A	26-01-1999
		US 5854295 A	29-12-1998
		US 5780521 A	14-07-1998

15(0)0919

**Translation**

**PATENT COOPERATION TREATY**

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference S 99/37	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08652	International filing date (day/month/year) 05 September 2000 (05.09.00)	Priority date (day/month/year) 10 September 1999 (10.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 9/14		
Applicant SOLVAY (SOCIETE ANONYME)		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>7</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 02 April 2001 (02.04.01)	Date of completion of this report 20 November 2001 (20.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08652

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-5, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-11, filed with the letter of 16 October 2001 (16.10.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08652

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	5, 8-10	YES
	Claims	1-4, 6, 7, 11	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-11	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11	YES
	Claims		NO

**2. Citations and explanations**

Reference is made to the following documents:

**D1:** US A 5 869 544 (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 February 1999

**D2:** EP A 0 557 533 (DAIKIN IND LTD) 1 September 1993

**D3:** EP A 0 742 250 (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 November 1996

**D4:** WO A 96 34038 (DOW CHEMICAL CO) 31 October 1996

**1. PCT Article 33(2)****1.1. Main method Claim 1, dependent Claims 2-5 and product Claim 11**

1.1.1. The expression "closed-cell polystyrene" of the present Claim 1 is vague and does not enable a clear distinction to be made between the subject matter of said Claim and the available prior art. Indeed, the applicant does not quantify the closed-cell content in said polystyrene.

~~D1 and D4 both describe a method for obtaining a polymer foam similar to a polystyrene foam used as a heat-~~



**insulation panel** (see Column 6, lines 44-48), the blowing agent being selected among 1,1-difluoroethane, 1,1,1-trifluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane, chlorofluoromethane and carbon dioxide or a combination thereof (see claims). In examples 1, 2 and 3, foams are prepared from mixtures of **1,1-difluoroethane** and **1,1,1,2-tetrafluoroethane** and optionally an adjuvant such as **carbon dioxide**, nitrogen or argon, as blowing agents (see tests 12-17 and 32-39). The weight ratio of 1,1-difluoroethane to 1,1,1,2-tetrafluoroethane in the blowing agent which includes carbon dioxide is 0.28 (see test 17).

This method results in **open-cell polymer foams**, that is to say, having an **open-cell content of 70% or more**.

**D1** and **D4** thus deprive **Claims 1, 4 and 11** of novelty [PCT Article 33(2)].

**1.1.2.** **D2** concerns the preparation of blowing agent compositions including **1,1-difluoroethane** and **1,1,1,2-tetrafluoroethane, as well as an adjuvant (LPG)** (see Claims 15-18 in said document) used for producing thermoplastic resin foams. Polystyrene is cited as a possible thermoplastic resin.

Moreover, a person skilled in the art well knows that polystyrene is usually obtained in closed-cell form.

In the absence of specifications on the type of cells obtained in Document **D2**, it can be deduced that said document describes the production of closed-cell polystyrene foam.

The weight ratio of 1,1-difluoroethane to 1,1,1,2-



tetrafluoroethane in the blowing agent can vary from 1:9 to 9:1 (see Table 2-A-IV).

The subject matter of **Claims 1-4** is thus deprived of novelty in view of the disclosure of D2.

**1.1.3.** The subject matter of **Claim 5** is novel in view of the available prior art.

**1.2. Main Product Claim 6 and dependent Claim 7**

Documents D1 and D4 deprive **Claims 6 and 7** of novelty since said documents describe compositions comprising 1,1-difluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane to which can be added alcohols such as methanol, ethanol, n-propyl alcohol and isopropanol, which can be used as blowing agents in the production of polymer foams (see Column 3, lines 29-36).

**1.3 Main product Claim 8 and dependent Claims 9 and 10**

In D2, the weight ratio of 1,1-difluoroethane to 1,1,1,2-tetrafluoroethane in the blowing agent can vary from 1:9 to 9:1 (see Table 2-A-IV).

The subject matter of Claim 8 differs from D2 by virtue of the addition of carbon dioxide to the composition, which can be used as a blowing agent.

The subject matter of **Claims 8-10** is thus novel in view of the available prior art.

**2. PCT Article 33(3)**

**2.1 Method Claim 5**





D2 is considered the closest prior art. In fact, said document describes blowing agent compositions consisting of 1,1-difluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane, used for producing thermoplastic-resin foams such as polystyrene (see page 2, line 4).

The problem to be solved is that of finding another possible adjuvant for the blowing agent composition.

D1 stipulates that alcohols are suitable adjuvants, particularly methanol, ethanol, n-propyl alcohol and isopropanol (see Column 3, lines 29-36).

Combining the teachings of Documents D1 and D2 would thus incite a person skilled in the art to use an alcohol as adjuvant.

Consequently, given that there is no proof of an unexpected effect compared with the documents of the prior art, the subject matter of **Claim 5** is considered to be obvious.

## **2.2 Main product Claim 8 and dependent Claims 9 and 10**

The problem the present invention sets out to solve can be considered that of finding a suitable adjuvant for the composition comprising 1,1-difluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane.

Carbon dioxide is a well-known blowing agent for a person skilled in the art (see D1, Column 3, lines 15-20, and example 1, second extrusion system).

A person skilled in the art would thus be incited to use



carbon dioxide as an adjuvant for said composition.

This measure could only be considered as inventive if it generated an unexpected effect. However, the applicant has neither demonstrated such an effect, nor supplied comparative examples relative to D2.

**3. PCT Article 33(4)**

The subject matter of **Claims 1-11** is industrially applicable.



PCT

REC'D 22 NOV 2001

WIPO PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire S 99/37	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP00/08652	Date du dépôt international (jour/mois/année) 05/09/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 10/09/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08J9/14		
Déposant SOLVAY S.A. et al.		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 7 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
  - ☒ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent 2 feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:
  - I ☒ Base du rapport
  - II ☐ Priorité
  - III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
  - IV ☐ Absence d'unité de l'invention
  - V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
  - VI ☐ Certains documents cités
  - VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
  - VIII ☐ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 02/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 20.11.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Gerber, M N° de téléphone +49 89 2399 8528





**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/08652

**I. Base du rapport**

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

**Description, pages:**

1-5 version initiale

**Revendications, N°:**

1-11 reçue(s) avec télécopie du 16/10/2001

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :





**RAPPORT D'EXAMEN  
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/08652

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

*(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)*

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

**V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration**

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 5, 8-10 Non : Revendications 1-4, 6, 7, 11
Activité inventive	Oui : Revendications Non : Revendications 1-11
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-11 Non : Revendications

2. Citations et explications  
**voir feuille séparée**



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

Il est fait référence aux documents suivants:

D1: US-A-5 869 544 (IMEOKPARIA DANIEL D ET AL) 9 février 1999

D2: EP-A-0 557 533 (DAIKIN IND LTD) 1 septembre 1993

D3: EP-A-0 742 250 (SOLVAY FLUOR & DERIVATE) 13 novembre 1996

D4: WO 96 34038 A (DOW CHEMICAL CO) 31 octobre 1996

**1. Article 33(2) PCT****1.1. Revendication principale de procédé 1, revendications dépendantes 2-5 et revendication de produit 11**

1.1.1. L'expression "polystyrène à cellules fermées" de la présente revendication 1 est vague et ne permet pas une distinction claire de l'objet de cette revendication avec l'art antérieur disponible. En effet, la Demanderesse ne précise pas quel est le taux de cellules fermées contenues dans ledit polystyrène.

D1 et D4 décrivent tous deux un procédé d'obtention d'une mousse de polymère comme une mousse de polystyrène utilisée comme **panneau d'isolation thermique** (voir colonne 6, lignes 44-48), l'agent gonflant étant choisi parmi le 1,1-difluoroéthane, le 1,1,1-trifluoroéthane, le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane, le chlorofluorométhane et le dioxyde de carbone ou un mélange de ceux-ci (voir les revendications). Dans les exemples 1, 2 et 3, des mousses sont préparées à partir de mélanges de **1,1-difluoroéthane** et de **1,1,1,2-tétrafluoroéthane** et éventuellement un adjuvant tel que le **dioxyde de carbone**, l'azote ou l'argon, comme agent gonflant (voir les essais 12-17 et 32-39). Le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant comprenant du dioxyde de carbone est de 0,28 (voir essai 17).

Ce procédé permet d'obtenir des **mousses de polymère à cellules ouvertes**, c'est-à-dire ayant un **taux de cellules ouvertes de 70% ou plus**.



**D1 et D4** détruisent donc la nouveauté des **revendications 1, 4 et 11** (Article 33(2) PCT).

**1.1.2.** D2 concerne l'obtention de compositions d'agents gonflants comprenant du **1,1-difluoroéthane** et du **1,1,1,2-tétrafluoroéthane, ainsi qu'un adjuvant (LPG)** (voir les revendications 15-18) utilisées pour la production de mousses à base de résines thermoplastiques. Le polystyrène est cité comme résine thermoplastique possible.

Par ailleurs, la personne du métier sait bien que le polystyrène est généralement obtenu sous forme de cellules fermées.

En l'absence de précisions concernant le type de cellules obtenues dans le document **D2**, on peut donc en déduire que ce document décrit la fabrication de mousses de polystyrène à cellules fermées.

Le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant peut varier entre 1:9 et 9:1 (voir tableau 2-A-IV).

La nouveauté de l'objet des **revendications 1-4** est donc détruite par la divulgation de D2.

**1.1.3.** L'objet de la **revendication 5** est nouveau par rapport à l'art antérieur disponible.

## **1.2. Revendication principale de produit 6 et revendication dépendante 7**

Les documents D1 et D4 détruisent la nouveauté des **revendications 6 et 7** car ils décrivent des compositions comprenant du 1,1-difluoroéthane et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane auxquelles on peut adjoindre des alcools comme le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol, utilisables comme agents gonflants dans la fabrication de mousses à base de polymère (voir colonne 3, lignes 29-36).

## **1.3. Revendication principale de produit 8 et revendications dépendantes 9 et 10**

Dans D2, le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant peut varier entre 1:9 et 9:1 (voir tableau 2-A-IV).



L'objet de la revendication 8 diffère de D2 par l'ajout de dioxyde de carbone à la composition utilisable comme agent gonflant.

L'objet des **revendications 8-10** est donc nouveau par rapport à l'art antérieur disponible.

## **2. Article 33(3) PCT**

### **2.1. Revendication de procédé 5**

D2 est considéré comme étant l'art antérieur le plus proche. En effet, ce document décrit des compositions d'agents gonflants composées de **1,1-difluoroéthane** et de **1,1,1,2-tétrafluoroéthane**, utilisées pour la production de mousses à base de résines thermoplastiques comme le polystyrène (voir page 2, ligne 4).

Le problème à résoudre est de trouver un autre adjuvant possible pour la composition d'agents gonflants.

Il est stipulé dans D1 que les alcools sont des adjuvants favorables, en particuliers le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'iso-propanol (voir colonne 3, lignes 29-36).

La combinaison des enseignements des documents D1 et D2 aurait donc incité la personne du métier à sélectionner un alcool comme adjuvant.

Par conséquent, en l'absence de preuves témoignant d'un effet surprenant par rapport aux documents de l'art antérieur, l'objet de la **revendication 5** est considéré comme étant évident.

### **2.2. Revendication principale de produit 8 et revendications dépendantes 9 et 10**

Le problème que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant de trouver un adjuvant adapté à la composition comprenant du 1,1-difluoroéthane et du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

Un agent gonflant bien connu de la personne du métier est le dioxyde de carbone (voir





D1, colonne 3, lignes 15-20, ainsi que l'exemple 1, second système d'extrusion).

La personne du métier aurait donc été incitée à choisir le dioxyde de carbone comme adjuvant pour ladite composition.

Cette mesure ne pourrait être considérée inventive que si un effet inattendu lui était associé. Toutefois, la Demanderesse n'a pas démontré un tel effet ni fourni d'exemples comparatifs par rapport à D2.

### **3. Article 33(4) PCT**

L'objet des **revendications 1-11** est susceptible d'application industrielle.



- 6 -

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé pour la fabrication d'une mousse de polystyrène à cellules fermées dans lequel on met en œuvre un agent gonflant comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et éventuellement un adjuvant.
- 5      2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est d'au moins 1,5.
- 10      3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est de plus de 2.
- 4 - Procédé, selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel l'agent gonflant contient plus de 60 % en poids d'un mélange de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.
- 15      5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel l'agent gonflant contient un alcool à titre d'adjuvant.
- 6 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et un alcool, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousses à base de polymère.
- 20      7 - Composition selon la revendication 6 dans laquelle l'alcool est choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le n-propanol et l'isopropanol.
- 25      8 - Composition comprenant du 1,1-difluoroéthane, du 1,1,1,2-tétrafluoroéthane et du dioxyde de carbone, caractérisée en ce que le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane dans l'agent gonflant est supérieur à 1, utilisable comme agent gonflant pour la fabrication de mousse à base de polymère.
- 9 - Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans laquelle le rapport pondéral entre le 1,1-difluoroéthane et le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane est d'au moins 1,5.



- 7 -

10 - Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, contenant plus de 60 % en poids de 1,1-difluoroéthane et de 1,1,1,2-tétrafluoroéthane.

5 11 - Panneau d'isolation thermique, comprenant une mousse de polystyrène à cellules fermées obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.



Case S 99/37

Claims amended according to Article 34 PCT

---





CLAIMSREPLACED BY  
ART 36 A/NDT

1 - Process for the manufacture of a polymer-based foam in which a blowing agent comprising 1,1-difluoroethane, 1,1,1,2-tetrafluoroethane and optionally an additive is employed.

5        2 - Process according to Claim 1, in which the weight ratio of 1,1-difluoroethane to 1,1,1,2-tetrafluoroethane in the blowing agent is at least 1.5.

3 - Process according to Claim 1, in which the weight ratio of 1,1-difluoroethane to 1,1,1,2-tetrafluoroethane in the blowing agent is more than 2.

10       4 - Process according to any one of Claims 1 to 3, in which the blowing agent contains more than 60% by weight of a mixture of 1,1-difluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane.

5 - Process according to any one of Claims 1 to 4, in which the blowing agent contains an alcohol as additive.

15       6 - Process according to any one of Claims 1 to 5, in which the polymer-based foam is a polyolefin-based foam or a polyalkenylaromatic-foam.

7 - Process according to Claim 6, in which the polymer-based foam is a polystyrene closed-cell foam.

20       8 - Composition comprising 1,1-difluoroethane and 1,1,1,2-tetrafluoroethane and optionally an additive, which composition can be used as blowing agent for the manufacture of polymer-based foams.

9 - Composition according to Claim 8, comprising an alcohol and/or carbon dioxide as additive.

10 - Composition according to Claim 9, in which the alcohol is chosen from methanol, ethanol, n-propanol and isopropanol.

25       11 - Composition according to any one of Claims 8 to 10, in which the weight ratio of 1,1-difluoroethane to 1,1,1,2-tetrafluoroethane is at least 1.5.

12 - Composition according to any one of Claims 8 to 11, containing more than 60% by weight of 1,1-difluoroethane and of 1,1,1,2-tetrafluoroethane.

30       13 - Thermal insulation panel, comprising a polymer-based foam, obtained using the process according to any one of Claims 1 to 7.



## FEE CALCULATION SHEET

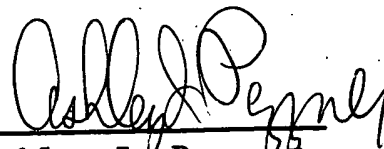
☒ A check in payment of the filing fee, calculated as follows, is attached (37 CFR 1.492).

Basic Fee.....	\$ 890.00
Total Number of claims in excess of (20) times \$18.....	-0-
Number of independent claims in excess of (3) times \$84.....	-0-
Fee for multiple dependent claims \$280.....	-0-
<b>TOTAL FILING FEE...</b>	<b>\$ <u>890.00</u></b>

Kindly send us the official filing receipt.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required or to credit any overpayment to Deposit Account No. 03-2775. This is a "general authorization" under 37 CFR 1.25(b), except that no automatic debit of the issue upon allowance is authorized. An additional copy of this page is attached.

Respectfully submitted,

By 

Ashley I. Pezzner  
Reg. No. 35,646  
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP  
1220 Market Street  
P.O. Box 2207  
Wilmington, Delaware 19899  
Tel. (302) 658-9141

AIP/ jlf (5129\*53)

Enclosures

F:\docs\fr\40975 = F:\docs\patn\56657.doc

